## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 10. April 2003 (10.04.2003)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/029164 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C04B 35/491, 35/493, B32B 18/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/03656

(22) Internationales Anmeldedatum:

26. September 2002 (26.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 48 333.3 29. September 2001 (29.09.2001) DE 102 31 471.3 12. Juli 2002 (12.07.2002) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CERAMTEC AG [DE/DE]; Innovative Ceramic Engineering, Fabrikstrasse 23 29, 73207 Plochingen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HELKE, Günter [DE/DE]; Sonnenstrasse 28, 91207 Lauf-Heuchling (DE).
- (74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen -, Kaiserstrasse 1, 53840 Troisdorf (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 22. Mai 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- **(54) Title:** PIEZOELECTRIC CERAMIC MATERIALS, BASED ON LEAD-ZIRCONATE-TITANATE (PZT), COMPRISING VALENCE-COMPENSATED COMPLEXES CONTAINING AG
- **(54) Bezeichnung:** PIEZOELEKTRISCHE KERAMISCHE WERKSTOFFE AUF DER BASIS VON BLEI-ZIRKONAT-TITANAT (PZT) MIT VALENZKOMPENSIERTEN AG-HALTIGEN KOMPLEXEN
- (57) Abstract: The characteristics of piezoceramic multilayer actuators based on lead-zirconate-titanate are determined to a great extent by the compatibility of PZT ceramics having a low sintering temperature with the AgPd internal metallisation during cofiring. It is important to take into consideration that Ag ions in PZT modifications have a high diffusivity at high temperatures ( $> 800^{\circ}$ C) and in addition act as acceptor doping when integrated into the PZT system. The reduction of the fraction of the precious metal palladium, which prevents diffusion, is limited, as silver increasingly diffuses into the piezoceramic as the silver fraction in the internal electrodes increases. According to the invention, Ag<sup>+</sup> ions are used to form valence-compensated compositions of the PZT system. A higher level of deformation is maintained, i.e. the acceptor-donor effect in the system is very similar to that of the PZT system modified conventionally without internal electrodes.
- (57) Zusammenfassung: Die Eigenschaften piezokeramischer Multilayer-Aktoren auf der Basis von Blei-Zirkonat-Titanat werden in starkem Masse von der Kompatibilität von niedrig sinternder PZT-Keramik mit der AgPd-Innenmetallisierung beim Cofiring bestimmt. Zu beachten ist dabei, dass Ag-lonen in PZT-Modifikationen bei hohen Temperaturen (> 800°C) eine hohe Diffusivität haben and zudem beim Einbau in das System PZT als Akzeptor-Dotierung wirken. Einer Verringerung des Anteils des Edelmetalls Palladium, das die Diffusion verhindert, sind Grenzen gesetzt, denn mit Erhöhung des Silberanteils in den Innenelektroden diffundiert das Silber in zunehmendem Masse in die Piezokeramik ein. Erfindungsgemäss wird deshalb der Einsatz von Ag<sup>+</sup>-Ionen zur Bildung von valenzkompensierten Zusammensetzungen des Systems PZT vorgeschlagen. Es bleibt ein hoher Level der Deformation erhalten, d.h. die Akzeptor-Donator-Wirkung im System ist der des herkömmlich modifizierten Systems PZT ohne Innenelektroden sehr ähnlich.





#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna (pplication No PCT/ DL J2/03656

A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C04B35/491 C04B35/493 B32B18/0	0	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification	ation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification CO4B B32B	on symbols)	
	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	•	-
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used	)
EPO-In	ternal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ	. •	-
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
Α	US 5 164 882 A (KANAI HIDEYUKI E 17 November 1992 (1992-11-17) column 3, line 24 -column 4, line column 11, line 32 - line 46	1-7	
P,A	WO 01 93345 A (BINDIG REINER ;CER (DE); SMITH HARRY O (DE); LOHSE B 6 December 2001 (2001-12-06) page 3, line 25 -page 4, line 16		1-7
Furti	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
<ul> <li>Special categories of cited documents:</li> <li>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>"E" earlier document but published on or after the international filling date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> <li>"A" tocument of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"B" document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"&amp;" document member of the same patent family</li> </ul>			the application but cory underlying the laimed invention be considered to cument is taken alone laimed invention ventive step when the ore other such docuus to a person skilled
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report
	April 2003	14/04/2003	
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL – 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016  Authorized officer  Siebel,			
	(	i '	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

n ition on patent family members

Internati oplication No PCT/DE U2/03656

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5164882	A	17-11-1992	DE . JP JP	4141648 A1 3046436 B2 5152158 A	24-06-1993 29-05-2000 18-06-1993
WO 0193345	Α	06-12-2001	AU WO	6747701 A 0193345 A1	11-12-2001 06-12-2001

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati s Aktenzeichen PCT/UL 02/03656

a. KLASSI IPK 7	Fizierung des anmeldungsgegenstandes C04B35/491 C04B35/493 B32B18/0	0				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK						
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE					
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  IPK 7 C04B B32B						
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
EPO-In	ternal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ					
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.				
Α	US 5 164 882 A (KANAI HIDEYUKI E 17. November 1992 (1992-11-17) Spalte 3, Zeile 24 -Spalte 4, Zei Spalte 11, Zeile 32 - Zeile 46					
Р,А	WO 01 93345 A (BINDIG REINER ;CER (DE); SMITH HARRY O (DE); LOHSE B 6. Dezember 2001 (2001-12-06) Seite 3, Zeile 25 -Seite 4, Zeile	URKHAR)				
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie				
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</li> <li>*A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdalum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>*O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem prioritätsdatum veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlichung, die sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegend</li></ul>						
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts						
	. April 2003	14/04/2003				
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016  Bevollmächtigter Bediensteter  Bevollmächtigter Bediensteter						

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen

ur selben Patentfamilie gehören

Internatic Aktenzeichen
PCT/DE 02/03656

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5164882	A	17-11-1992	DE JP JP	4141648 A1 3046436 B2 5152158 A	24-06-1993 29-05-2000 18-06-1993
WO 0193345	<b>A</b> . , ,	06-12-2001	AU WO	6747701 A 0193345 A1	11-12-2001 06-12-2001